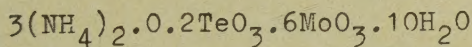


Röntgenographische Strukturuntersuchung
der Verbindung



INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Vijay Neurgaonkar

aus Poona

D 188

1968

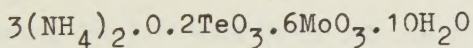
Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

Röntgenographische Strukturuntersuchung
der Verbindung



INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Vijay Neurgaonkar

aus Poona

D 188

1. Gutachter : Prof. Dr. K. F. Jahr

2. Gutachter : Prof. Dr. J. Jander

Tag der mündlichen Prüfung : 9. NOV. 1967

Tag der Promotion: 12. Jan. 1968



Inhaltsverzeichnis

1.0	Einleitung	1
2.0	Röntgenographische Strukturuntersuchung.	5
2.1	Experimentelles.	5
2.2	Bestimmung der Gittergeometrie und der Raumgruppe.	7
2.3	Punktlagendiskussion	9
2.4	Pattersonsynthesen	10
2.4.1	Allgemeines.	10
2.4.2	Berechnung	12
2.4.3	Herleitung des Strukturmodells	14
2.5	Fouriersynthesen	21
2.5.1	Allgemeines.	21
2.5.2	Durchführung	21
2.6	Ergebnisse der Strukturaufklärung.	29
3.0	Zusammenfassung.	30
4.0	Tabellen	31
5.0	Literaturverzeichnis	38



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1.0 Einleitung

In angesäuerten Molybdatlösungen bestehen Gleichgewichte zwischen zahlreichen Polyanionen. Die Lage dieser Gleichgewichte hängt von der Molybdatkonzentration ab. Über die Zusammensetzung und Struktur der Polymolybationen ist erst relativ wenig bekannt. Schon die Bestimmung der Größe der Polyionen macht erhebliche Schwierigkeiten, weil stets Gemische mehrerer Ionenarten vorliegen. Noch schwieriger sind Aussagen über ihre Struktur zu erhalten. Physikalische Untersuchungsmethoden, die Auskunft über die Struktur gelöster, kompliziert aufgebauter Ionen geben könnten, gibt es zur Zeit noch nicht. Man muß daher von entsprechenden kristallisierten Verbindungen ausgehen und sie der Röntgenstrukturanalyse unterziehen. Als solche kommen Salze von Isopoly - sowie von Heteropolymolybdänsäuren in Betracht.

Von den aus Lösungen erhaltenen definierten Polymolybdänsäuresalzen wurden bisher drei röntgenstrukturanalytisch untersucht: Ammoniumheptamolybdat (1,2), Ammoniumoctamolybdat (3) und Kaliumtrimolybdat (4,5,6) (Abb. 1-3).

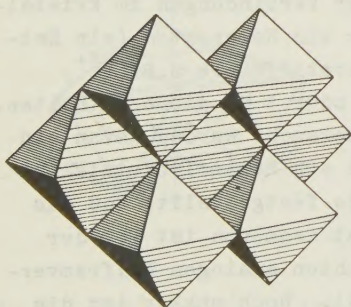


Abb. 1 : Das $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ - ion

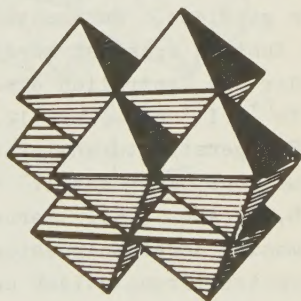


Abb. 2 : Das $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ - ion

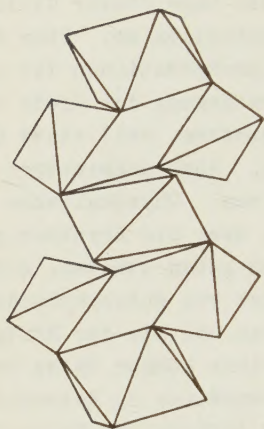


Abb. 3 : Das $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ - ion

Von anderen Salzen ließen sich noch keine für Strukturanalyse geeigneten Kristalle darstellen. Hetero-verbindungen mit Polymolybdänsäuren werden sowohl von Kationen als auch von Säuren gebildet. Es konnten bisher Verbindungen im kristallinen Zustand erhalten werden, die ein Heteroatom (ein Kation oder das Zentralion einer Sauerstoffsäure z.B. B^{3+} , P^{5+} , Te^{6+} , I^{7+} usw.) pro 12, 9, 6 oder 3 Mo-atome enthalten.

Röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden davon ein Enneamolybdatomanganat(IV) (7) und ein Hexamolybdatotellurat (8,9) (Abb. 4,5). Ferner wurde festgestellt, daß das Triammonium-dodecamolybdatophosphat isomorph ist mit der röntgenstrukturanalytisch untersuchten analogen Wolframverbindung $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (10) (Abb. 6). Noch unklar ist die Struktur der (1:3)-Komplexe. Da das Ammoniumsalz des Trimolybdatotelluratkomplexes $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.2\text{TeO}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gut kristallisiert ist und somit günstige Voraussetzungen für eine Röntgenstrukturanalyse gegeben sind, soll mit dieser Arbeit versucht werden, Anhaltspunkte über die Struktur des anionischen Bestandteiles der Verbindung zu gewinnen, um so einen

weiteren Baustein für die Aufklärung der komplizierten Kondensationsvorgänge in Molybdatlösungen zu erhalten. Allerdings ist zu beachten, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, Rückschlüsse von der Struktur kristallisierter Verbindungen auf den Lösungszustand zu ziehen. Wieweit ein Vergleich möglich ist, muß erst mit Hilfe von weiteren Untersuchungen (z.B. I-R Spektren, Kernresonanz usw.) geklärt werden, die sich sowohl an kristallisierten als auch an gelösten Verbindungen durchführen lassen.

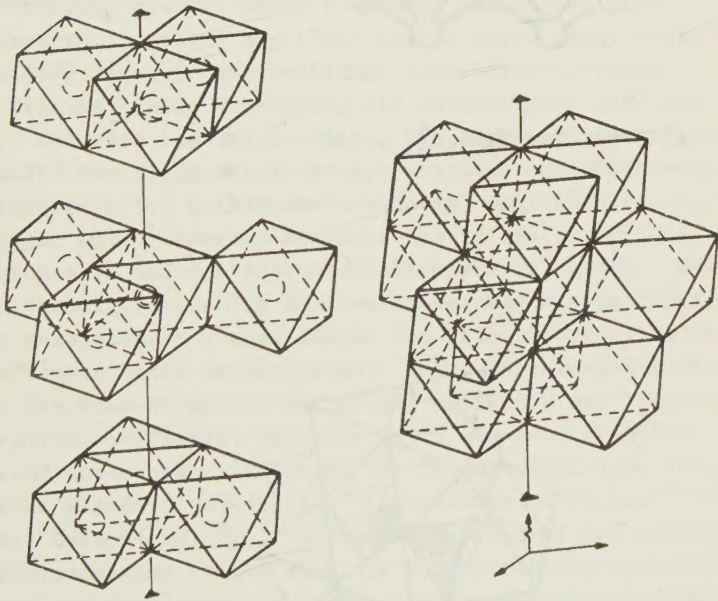


Abb. 4 : Das $\text{MnMo}_9\text{O}_{32}^{6-}$ - ion; links: Die einzelnen Baugruppen

○ Mo

⊙ Mn

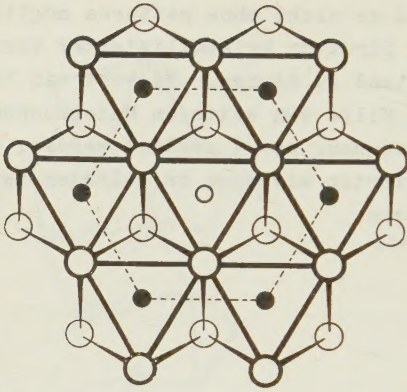


Abb. 5 : Das $\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$ - ion

- Te
- Mo
- O

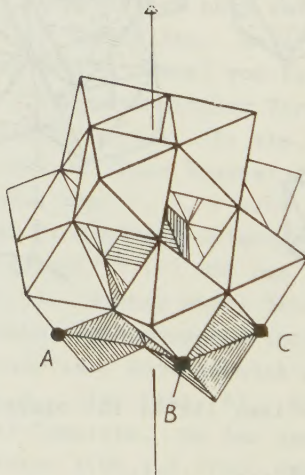


Abb. 6 : Das $\text{Pw}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ - ion

2.0 Röntgenographische Strukturuntersuchung

2.1 Experimentelles

Die Substanz wurde nach der Methode von Melloche und Woodstock (11) hergestellt. Durch Umkristallisieren im Wasser konnten gut ausgebildete farblose und durchsichtige Kristalle vom sechseckigen prismatischen Habitus gewonnen werden.

Die für die Untersuchung ausgewählten Exemplare waren in der Durchstrahlungsrichtung immer $< 0,2\text{mm}$. Die Auswahl der Strahlung geschah unter folgenden Gesichtspunkten: Die Absorption sollte möglichst gering sein, damit trotz Vermeidung der sehr umständlichen Adsorptionskorrektur eine relativ genaue Vermessung der Intensitäten erfolgen kann. Außerdem ist beabsichtigt, die Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Elektronendichteprojektionen durchzuführen. Infolgedessen ist es besonders wichtig, möglichst viele Terme der entsprechenden Fourierreihe in die Berechnung einzubeziehen und den Abbrucheffect klein zu halten. Dazu ist notwendigerweise die Bestimmung der Strukturamplituden einer entsprechend großen Anzahl von Interferenzmaxima der betreffenden Zonen erforderlich. Beide Forderungen werden durch die $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung weitgehend erfüllt. Der lineare Absorptionskoeffizient errechnet sich aus den bekannten Massenabsorptionskoeffizienten der in der Verbindung enthaltenen Elemente zu $\mu = 38,4\text{cm}^{-1}$ (gegenüber $\mu = 327,8\text{cm}^{-1}$ für die $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Bezüglich der Anzahl der meßbaren Interferenzmaxima erwies sich die $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung optimal. Bei den zur Bestimmung der Intensitäten hergestellten Weissenbergaufnahmen (s.u.) konnten die einzelnen Reflexe - zumindest in einer der Projektionen - bei der notwendigen Einstellung der Schrittbreite und der Schritthöhe des Integrationsmechanismus eben noch getrennt vermessen werden. Zur Bestimmung der Gittergeometrie und der Raumgruppen wurden sowohl Laueaufnahmen als auch Drehkristall-, Weissenberggoniometer- und Buergerprecessionaufnahmen sowie das Diffraktogramm einer pulverförmigen Probe angefertigt. Soweit diese

nicht der Intensitätsbestimmung dienen, gelangte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung zur Anwendung. Die für die Bestimmung der Strukturamplituden genannten wünschenswerten Voraussetzungen sind hier ohne Bedeutung. Bei dem Diffraktogramm würde sich sogar ein erheblicher Nachteil insofern einstellen, als infolge der relativ kleinen Wellenlänge der $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung die einzelnen Reflexe nicht mehr getrennt vermeßbar wären. Das Diagramm enthält bekanntlich alle Interferenzmaxima des reziproken Raumes, die dann sehr dicht liegen und sich gegenseitig überlappen. Da die Absorption bei diesem Verfahren vom Glanzwinkel unabhängig ist (24), läßt sich die Lage der Reflexe mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (im Vergleich zur $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung über einen weitaus größeren Meßbereich) genauer als bei anderen Verfahren bestimmen.

Die Intensitätsmessungen für die Zone $[010]$ erfolgten durch visuelle Schätzung der nach dem Prinzip des Mehrfach-Filmverfahrens (12,13) hergestellten integrierten Weissenberggoniometeraufnahmen mit Hilfe eines Stufenkeils. Wegen der geringen Schwächung der $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im Filmmaterial mußte für die stärksten Reflexe eine gesonderte Aufnahme mit ca $1/5$ der Belichtungszeit angefertigt werden.

Für die Zone $[110]$ wurde ein anderer Weg beschritten, da die Überlappung der Interferenzmaxima bei der integrierenden Weissenbergaufnahme besonders im Bereiche größerer Glanzwinkel ($\text{K}\alpha_1$, $\text{K}\alpha_2$ -Aufspaltung) zu häufig auftreten würde. Wir gingen daher von nicht integrierten Weissenbergaufnahmen abgestufter Belichtungszeit aus. Für die Herstellung der Schwärzungstreppe wurde ein geeigneter Reflex ausgesucht. Damit wird die Form der Interferenzmaxima denen der zu vermessenden Aufnahmen angeglichen, wodurch die Bestimmung der Schwärzung an Genauigkeit gewinnt. Jede Schätzung wurde mehrmals durchgeführt und der jeweilige Mittelwert gebildet. Die Messungen fanden immer im Linearitätsbereich der Schwärzungskurven statt. Alle für die Intensitätsbestimmung der Reflexe einer Zone notwendigen Filme wurden einer Packung entnommen und zusammen mit dem dazugehörigen Stufenkeil im selben Bad entwickelt.

In der Zone $[010]$ konnten 218 Interferenzmaxima mit einer Intensität $I \neq 0$ bis zu $\sin\theta/\lambda = 1,008$ vermessen werden,

in der Zone [110] entsprechend 263 Reflexe mit $I \neq 0$ bis zu $\sin \theta / \lambda = 0,72$. Die Intensitäten wurden in üblicher Weise mit den bekannten Polarisations- und Lorentzfaktoren korrigiert.

2.2 Bestimmung der Gittergeometrie und der Raumgruppe

Im folgenden werden die Gittertranslationen des realen Gitters mit a_1, a_2, a_3 , die Winkel mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ bezeichnet, die entsprechenden Größen des reziproken Gitters mit b_1, b_2, b_3 bzw. $\beta_1, \beta_2, \beta_3$. Die Weissenbergaufnahmen zeigen, daß die der gewählten Drehachse entsprechende reziproke Gittertranslation senkrecht zu den erhaltenen Netzebenen des reziproken Gitters steht. Es lag daher zunächst nahe, die Möglichkeit einer orthogonalen Symmetrie in Betracht zu ziehen. In der Tat zeigte sich, daß zwei im Rahmen der Meßgenauigkeit im Winkel von 90° zueinander stehende Geraden in den Diagrammen vorhanden waren. Der Versuch, die damit erhaltenen Auswahlregeln mit Raumgruppen des rhombischen Systems, das wegen der verschiedenen langen Gittertranslationen allein in Frage kam, in Einklang zu bringen, mißlang. Auch die Laueaufnahmen in Richtung der gewählten Achsen zeigten keine orthogonale Symmetrie. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde nunmehr ein monoklines Koordinatensystem gewählt (Laue-Gruppe 2/m) mit der Drehrichtung des Kristalls als [010]-Achse bzw. a_2 und den beiden kürzesten Abständen in den dazu senkrecht stehenden reziproken Netzebenen als b_1 und b_3 (Linkssystem). Damit ergeben sich auf Grund der Weissenbergaufnahmen um [010] (Äquator, 1., 2. Schichtlinie) und der Buergerprecession-Aufnahmen um [100] und [001] (jeweils Äquator, 1. und 2. Schichtlinie) folgende Auswahlregeln:

Integral: hkl nur vorhanden für $h+k=2n$

Zonal: h0l nur vorhanden für $l=2n$ ($h=2n$)

Serial: Ok0 nur vorhanden für ($k=2n$)

Die in Klammern gesetzten zonalen und serialen Gesetzmäßigkeiten sind durch die integrale Auswahlregel gegeben. Als wahrscheinliche Raumgruppen folgen damit (14)

$$Cc=C_s^4 \quad \text{und} \quad C2/c=C_{2h}^6.$$

Andere Raumgruppen, die zur Erfüllung der gefundenen Auslöschungen zusätzliche Voraussetzungen bezüglich der Punktlagen erfordern, sollen hier nicht weiter in Betracht gezogen werden. So ist es z.B. höchst unwahrscheinlich, daß alle Atome der Komplexmoleküle sich in speziellen Punktlagen bzw. auf Symmetrieelementen befinden. Dies würde den allgemein gültigen Anschauungen über den räumlichen Bau der Komplexe widersprechen.

Von den beiden wahrscheinlichen Raumgruppen soll C2/c zunächst der Vorzug vor der Raumgruppe Cc gegeben werden, die allerdings nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Die Wahl wird durch die später zu besprechenden Patterson-Synthesen weitgehend gerechtfertigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten wurde zunächst mit Hilfe der Drehkristallaufnahme um [010] und der dazugehörigen Weissenbergaufnahme (Äquator) durchgeführt. Mit diesen angenäherten Werten ($a_1=18,76\text{\AA}$, $a_2=9,95\text{\AA}$, $a_3=21,35\text{\AA}$, $\alpha_2=115^\circ 30'$) konnte das Diffraktogramm der pulverförmigen Substanz mit Hilfe der Beziehung (15)

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ h^2 b_1^2 + k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2 + 2hkb_1b_3\cos\beta_2 \right\}$$

durch Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten $\sin^2\theta$ -Werte bis zu ca. $2\theta = 60^\circ$ indiziert werden. In dem darüber liegenden Winkelbereich war die Überschneidung der Maxima zumal infolge der $K\alpha_1, \alpha_2$ -Aufspaltung so stark, daß eine eindeutige Vermessung einzelner Reflexe nicht mehr möglich war.

Zunächst wurde b_3 aus der Ebenenserie (001) bestimmt. Hier gaben die Interferenzmaxima mit $l = 2, 4, 6$ übereinstimmende Werte ($b_3 = 0,05198\text{\AA}^{-1}$). Setzt man diese Größe mit den anderen Indexkombinationen einzeln vermeßbarer Interferenzmaxima ($60\bar{2}$, $80\bar{8}$, $82\bar{2}$, $35\bar{1}$) in die obige Gleichung ein, so können auch die übrigen reziproken Gitterkonstanten bestimmt werden. Außerdem wurden die Reflexionen zweiter Ordnung der (h00)- und (0k0)-Serie zur Bestimmung von b_1 bzw. b_2 herangezogen. Die einzelnen Werte zeigten gute Übereinstimmung und ergaben folgende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned}a_1 &= 18,72\text{\AA} \\ a_2 &= 9,94\text{\AA} \\ a_3 &= 21,30\text{\AA} \\ \alpha_2 &= 115^\circ 26'\end{aligned}$$

Als Volumen der Elementarzelle folgt

$$V = 3579 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

sowie die Anzahl der Moleküle je Elementarzelle

$$N = \frac{\varrho \cdot V \cdot 10^{-24}}{M \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}} = 4,028 = 4$$

worin die pyknometrisch im Benzol bestimmte Dichte

$$\varrho = 2,90 \text{ g cm}^{-3}$$

und M das Molekulargewicht (= 1552) darstellen. Als röntgenographische Dichte ergibt sich somit $\varrho_r = 2,88 \text{ g cm}^{-3}$, ein Wert, der mit dem pyknometrisch gemessenen gut übereinstimmt.

2.3 Punktlagediskussion

Die im allgemeinen regellose Verteilung der Intensitäten und das Fehlen zusätzlicher Auswahlregeln zeigen, daß offensichtlich die allgemeine 8-zählige Punktlage

$$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;) + x, y, z; ; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2}-z; x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$$

vorherrschend ist. Damit kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß einzelne Bausteine wie z.B. der Stickstoff der Ammoniumionen oder der Sauerstoff des Kristallwassers spezielle 4-zählige Punktlagen einnehmen. Wegen der nicht durch 8 teilbaren Anzahl der Sauerstoffatome (148) ist es in diesem Falle sogar mit Gewißheit anzunehmen. Nähere Anhaltspunkte zur Untersuchung dieser Frage sind nicht vorhanden.

Die Tatsache, daß bei 4 Molekülen in der Elementarzelle je zwei Atome eines Moleküls Koordinatentripel der gleichen 8-zähligen Punktlage besetzen, deutet daraufhin, daß das Molekül selbst zentrosymmetrisch ist. Belogen die 8 Te-Atome die allgemeine Punktlage, so müssen je zwei über ein Symmetriezentrum miteinander verbunden sein.

Der Versuch, die Frage zu klären, welche Lagen die Telluratome einnehmen könnten, falls sie sich in strukturell

nicht gleichwertige Gruppen zu je 4 Atome aufteilen, kann uns kaum weiterführen. Im allgemeinen füllen solche Gruppen keine gemeinsamen Punktlagen aus. Das läßt in diesem Falle im Zusammenhang mit einer Unterbringung der Mo-Atome auf der allgemeinen 8-zähligen Punktlage darauf schließen, daß vier Te-Atome Symmetriezentren auf den Gleitspiegelebenen belegen müßten. In Anbetracht der oben erwähnten Molekülsymmetrie würde dann ein Te, das zu dem um den Nullpunkt der Elementarzelle formierten Molekül gehört, im Symmetriezentrum $[[000]]$ selbst liegen.

Die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten bei fünf in Frage kommenden speziellen 4-zähligen Punktlagen ist jedoch zu groß, um sie hier im einzelnen einer Diskussion zu unterziehen. Eine Anwendung der "Trial and Error"-Methode zur Bestimmung der Atomparameter kann auch in Anbetracht der relativ großen Zahl der in der Elementarzelle vorhandenen Punktlagen starker Streuzentren nicht in Erwägung gezogen werden. Wir wollen daher versuchen, auf dem Wege über Pattersonsynthesen zu einem Strukturmodell zu gelangen.

2.4 Pattersonsynthesen

2.4.1 Allgemeines

Bisher haben wir uns im wesentlichen damit beschäftigt, aus der Lage der Interferenzmaxima die Geometrie der Elementarzelle herzuleiten. Zur Ermittlung der Atomparameter benötigen wir nunmehr die zweite charakteristische Größe der Reflexe, ihre Intensitäten.

Der nach allen Richtungen des Raumes periodische Aufbau eines Kristalles ermöglicht die Darstellung der Elektronendichte mit Hilfe von Fourierreihen. Die Koeffizienten der einzelnen Terme stehen in enger Beziehung zu den Intensitäten der gemessenen Reflexionen. Bezeichnen wir mit F den Strukturfaktor, mit $|F|$ die Strukturamplitude, so ist im Falle des Realkristalles $I \propto |F|^2$, d.h., die Intensität ist dem Quadrat der Strukturamplitude proportional. Da die Koeffizienten der Fourierreihe den Strukturfaktoren proportional sind, können wir somit experimentell lediglich deren Beträge

ermitteln. Die dazugehörigen Phasen, bezogen auf den gewählten Nullpunkt der Elementarzelle, bleiben unbekannt. Es ist daher notwendig, über ein Strukturmodell die noch fehlenden Voraussetzungen für die Berechnung der Fouriersynthese zu schaffen. Im Falle einer zentrosymmetrischen Struktur beschränkt sich die Phasenbestimmung auf 0 bzw. 180° , was auf eine Vorzeichenermittlung für die Strukturfaktoren hinausläuft.

Für die Schweratommethode (16), die in dieser Arbeit angewendet wurde, empfiehlt sich die Berechnung von Pattersonsynthesen. Wenn nicht zu viele Schweratome in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle vorhanden sind, gelingt es auf diese Weise relativ einfach, zu einem Strukturmodell bezüglich der starken Streuzentren zu kommen. Patterson konnte beweisen, daß eine Fourierreihe mit den $|F|^2$ -Werten als Koeffizienten Abstandsvektoren zwischen den Atomen liefert (17). Die Vielzahl dieser von einem gemeinsamen Nullpunkt ausgehenden Vektoren stellen somit interatomare Abstände nach Richtung und Größe dar, jedoch nicht nach ihrer Lage im Kristallgitter. Die Endpunkte der Vektoren werden im Pattersonraum durch Maxima gekennzeichnet, deren Größe dem Produkt der Elektronendichte der zugehörigen Atome entspricht. Gelingt es durch Kombination entsprechender Vektoren ein Strukturmodell bezüglich der Schweratome zu entwerfen, so kann man durch einen Vergleich zwischen den beobachteten und den an Hand dieses Modells berechneten Strukturfaktoren die Zuordnung der Vorzeichen vornehmen. Wie groß der Anteil der auf diese Weise bestimmten Phasen ist, hängt weitgehend vom Verhältnis N_S^2 / N_L^2 ab. Hierbei bedeutet N_S die Elektronenzahl des betreffenden Schweratoms bzw. dessen Ions und N_L die entsprechende Größe des Leichtatoms bzw. dessen Ions (18). Für unsere Verbindung ergibt dieses Verhältnis: $N_S^2 / N_L^2 = 3,45$. Danach müßten sich (18) über 90% aller Vorzeichen allein durch die Schweratomlagen bestimmen lassen. Allerdings deutet die Größe dieses Quotienten darauf hin, daß bei dem späteren Versuch, die Parameter der Leichtatome zu bestimmen, Schwierigkeiten auftreten werden.

2.4.2 Berechnung

Der allgemeine Ansatz zur Berechnung der Patterson-synthese lautet:

$$P_{(uvw)} = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

Für unsere zweidimensionale Synthese längs [010] gilt:

$$1) P_{(uw)} = \frac{1}{S} \sum_{-\infty}^{\infty} |F_{h0l}|^2 \cos 2\pi(hu + lw)$$

Für die Projektion längs [110] wurden Achsenwahl und die Indizierung geändert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nur unter diesen Voraussetzungen bereits vorhandene Programme für die elektronische Rechananlage auch hier verwendet werden konnten. Die Projektionsrichtung ist die Diagonale $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ der monoklinen Elementarzelle. Sie bildet mit [010] einen Winkel von $62^\circ 02'$ und soll als a_1 -Achse des gewählten triklinen Systems bezeichnet werden. Die in der Projektion auftretenden $[\bar{1}10]$ - und $[001]$ - Achsen werden entsprechend a_2 bzw. a_3 benannt (Rechtssystem). Es ergeben sich dann folgende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a_1 &= 10,60 \text{ \AA} \\ a_2 &= 10,60 \text{ \AA} \\ a_3 &= 21,30 \text{ \AA} \\ \alpha_1 &= 112^\circ 17' \\ \alpha_2 &= 112^\circ 17' \\ \alpha_3 &= 55^\circ 56' \end{aligned}$$

Die triklin Elementarzelle enthält zwei Moleküle.

Die Projektionsfläche wird begrenzt durch $a_2 \cdot \sin \alpha_3$, und $a_3 \cdot \sin \alpha_2$ der triklinen Achsenwahl (entsprechend $v' = v \cdot \sin \alpha_3$ und $w' = w \cdot \sin \alpha_2$ bezüglich der Terminologie im Pattersonraum). Der Winkel zwischen beiden errechnet sich aus

$$\cos \phi = \left\{ h_1 h_2 b_1^2 + k_1 k_2 b_2^2 + l_1 l_2 b_3^2 + (h_1 k_2 + h_2 k_1) b_1 b_2 \cos \beta_3 + (k_1 l_2 + k_2 l_1) b_2 b_3 \cos \beta_1 + (l_1 h_2 + l_2 h_1) b_3 b_1 \cos \beta_2 \right\} d_1 d_2$$

zu $102^\circ 44'$, wobei d_1 und d_2 die dazugehörigen Netzebenenabstände darstellen. Für den Rechenansatz gilt:

$$2) P_{(vw)} = \frac{1}{S} \sum_{-\infty}^{\infty} |F_{0kl}|^2 \cos 2\pi(kv + lw)$$

ermitteln. Die dazugehörigen Phasen, bezogen auf den gewählten Nullpunkt der Elementarzelle, bleiben unbekannt. Es ist daher notwendig, über ein Strukturmodell die noch fehlenden Voraussetzungen für die Berechnung der Fouriersynthese zu schaffen. Im Falle einer zentrosymmetrischen Struktur beschränkt sich die Phasenbestimmung auf 0 bzw. 180° , was auf eine Vorzeichenermittlung für die Strukturfaktoren hinausläuft.

Für die Schweratommethode (16), die in dieser Arbeit angewendet wurde, empfiehlt sich die Berechnung von Pattersonsynthesen. Wenn nicht zu viele Schweratome in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle vorhanden sind, gelingt es auf diese Weise relativ einfach, zu einem Strukturmodell bezüglich der starken Streuzentren zu kommen. Patterson konnte beweisen, daß eine Fourierreihe mit den $|F|^2$ -Werten als Koeffizienten Abstandsvektoren zwischen den Atomen liefert (17). Die Vielzahl dieser von einem gemeinsamen Nullpunkt ausgehenden Vektoren stellen somit interatomare Abstände nach Richtung und Größe dar, jedoch nicht nach ihrer Lage im Kristallgitter. Die Endpunkte der Vektoren werden im Pattersonraum durch Maxima gekennzeichnet, deren Größe dem Produkt der Elektronendichte der zugehörigen Atome entspricht. Gelingt es durch Kombination entsprechender Vektoren ein Strukturmodell bezüglich der Schweratome zu entwerfen, so kann man durch einen Vergleich zwischen den beobachteten und den an Hand dieses Modells berechneten Strukturfaktoren die Zuordnung der Vorzeichen vornehmen. Wie groß der Anteil der auf diese Weise bestimmten Phasen ist, hängt weitgehend vom Verhältnis N_S^2 / N_L^2 ab. Hierbei bedeutet N_S die Elektronenzahl des betreffenden Schweratoms bzw. dessen Ions und N_L die entsprechende Größe des Leichtatoms bzw. dessen Ions (18). Für unsere Verbindung ergibt dieses Verhältnis: $N_S^2 / N_L^2 = 3,45$. Danach müßten sich (18) über 90% aller Vorzeichen allein durch die Schweratomlagen bestimmen lassen. Allerdings deutet die Größe dieses Quotienten darauf hin, daß bei dem späteren Versuch, die Parameter der Leichtatome zu bestimmen, Schwierigkeiten auftreten werden.

2.4.2 Berechnung

Der allgemeine Ansatz zur Berechnung der Patterson-synthese lautet:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

Für unsere zweidimensionale Synthese längs [010] gilt:

$$1) P(uw) = \frac{1}{S} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F_{h0l}|^2 \cos 2\pi(hu + lw)$$

Für die Projektion längs [110] wurden Achsenwahl und die Indizierung geändert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nur unter diesen Voraussetzungen bereits vorhandene Programme für die elektronische Rechenanlage auch hier verwendet werden konnten. Die Projektionsrichtung ist die Diagonale $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ der monoklinen Elementarzelle. Sie bildet mit [010] einen Winkel von $62^\circ 02'$ und soll als a_1 -Achse des gewählten triklinen Systems bezeichnet werden. Die in der Projektion auftretenden $[\bar{1}10]$ - und $[001]$ - Achsen werden entsprechend a_2 bzw. a_3 benannt (Rechtssystem). Es ergeben sich dann folgende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a_1 &= 10,60 \text{ \AA} \\ a_2 &= 10,60 \text{ \AA} \\ a_3 &= 21,30 \text{ \AA} \\ \alpha_1 &= 112^\circ 17' \\ \alpha_2 &= 112^\circ 17' \\ \alpha_3 &= 55^\circ 56' \end{aligned}$$

Die triklone Elementarzelle enthält zwei Moleküle.

Die Projektionsfläche wird begrenzt durch $a_2 \cdot \sin \alpha_3$, und $a_3 \cdot \sin \alpha_2$ der triklinen Achsenwahl (entsprechend $v' = v \cdot \sin \alpha_3$ und $w' = w \cdot \sin \alpha_2$ bezüglich der Terminologie im Pattersonraum). Der Winkel zwischen beiden errechnet sich aus

$$\cos \varphi = \left\{ h_1 h_2 b_1^2 + k_1 k_2 b_2^2 + l_1 l_2 b_3^2 + (h_1 k_2 + h_2 k_1) b_1 b_2 \cos \beta_3 + (k_1 l_2 + k_2 l_1) b_2 b_3 \cos \beta_1 + (l_1 h_2 + l_2 h_1) b_3 b_1 \cos \beta_2 \right\} d_1 d_2$$

zu $102^\circ 44'$, wobei d_1 und d_2 die dazugehörigen Netzebenenabstände darstellen. Für den Rechenansatz gilt:

$$2) P(vw) = \frac{1}{S} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F_{0kl}|^2 \cos 2\pi(kv + lw)$$

Unter der Bedingung $F(h0l) = F(\bar{h}0\bar{l})$ sowie $F(\bar{h}0l) = F(h0\bar{l})$ erhält man aus der Gleichung 1) durch entsprechende Umformung

$$3) P_{(uw)} = \frac{2}{S} \sum_h \sum_l \left\{ \alpha ([F^2_{(h0l)} + F^2_{(\bar{h}0\bar{l})}] \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi lw - [F^2_{(h0l)} - F^2_{(\bar{h}0\bar{l})}] \sin 2\pi hu \cdot \sin 2\pi lw \right\}$$

wobei $\alpha = 1/4$ für $F^2(000)$
 $\alpha = 1/2$ für $F^2(h00)$ und $F^2(00l)$
 $\alpha = 1$ für $F^2(h0l)$

$F^2(000)$ wurde nicht in die Berechnung einbezogen, da wir auf eine Absolutierung der Intensitäten etwa nach der Methode von Wilson (19) verzichteten.

Durch eine je 100-fache Unterteilung der u und w Achsen entspricht der äquidistante Abstand der Stützpunkte einem $u = 0,187\text{\AA}$ und $w = 0,213\text{\AA}$.

Aus der Gleichung 2) folgt entsprechend mit $F(0kl) = F(0\bar{k}\bar{l})$ und $F(0k\bar{l}) = F(0k\bar{l})$

$$4) P_{(uw)} = \frac{2}{S} \sum_k \sum_l \left\{ \alpha ([F^2(0kl) + F^2(0\bar{k}\bar{l})] \cos 2\pi kv \cdot \cos 2\pi lw - [F^2(0kl) - F^2(0\bar{k}\bar{l})] \sin 2\pi kv \cdot \sin 2\pi lw) \right\}$$

Im übrigen gilt sinngemäß das bereits zur Gleichung 3) Gesagte. Bezeichnen wir als v' und w' die Projektionen von v und w auf die Projektionsebene, so errechnet sich

$$v' = 0,175\text{\AA} \quad \text{und} \quad w' = 0,197\text{\AA},$$

wobei v' 50-fach und w' 100-fach unterteilt ist. Gleichung 3) war der Ausgangspunkt für die Erstellung des betreffenden Computerprogrammes. Auf nähere Einzelheiten seines Aufbaues soll hier nicht eingegangen werden.

Wegen der gegebenen Symmetrieverhältnisse konnten wir uns in der monoklinen Projektion auf die Berechnung von $1/8$ Projektionsfläche beschränken, im triklinen Fall auf die Hälfte. Die dazugehörigen Diagramme bezüglich der gesamten Elementarzelle werden durch Abb. 7 und 9, ihre Deutung im Hinblick auf die Schweratome durch Abb. 8 und 10 wiedergegeben.

2.4.3 Herleitung des Strukturmodells

Beide Diagramme zeigen eine Anhäufung starker Maxima, insbesondere um den Nullpunkt, was auf eine zentrosymmetrische Struktur hindeutet (20). Wir gehen aus von der monoklinen Projektion längs $[010]$, da diese wegen der höheren Symmetrie zunächst die größeren Erfolgsaussichten bietet. Die durch die Gleitspiegelebene verbundenen Moleküle ergeben hier die gleichen intramolekularen Abstände im Pattersondiagramm.

Um das Nullpunktsmaximum ist ein fast regelmäßiges Sechseck, bestehend aus den stärksten Maxima, zu erkennen (Nr. 1-6). Das Nullpunktsmaximum selbst tritt auf Grund der Symmetrieverhältnisse (C zentriertes Gitter mit einer c-Gleitspiegelebene) ebenso in $\frac{1}{2}00$, $00\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ in Erscheinung.

Es liegt nahe, die bis zu einer angemessenen Entfernung vom Nullpunkt erkennbaren Maxima den intramolekularen Abständen zuzuordnen. Da keine Maxima auftreten, die durch besondere Größe und Schärfe als Te-Te-Abstände zu identifizieren wären, kann man zunächst davon ausgehen, daß es sich bei dem oben erwähnten ringförmigen Gebilde um eine Überlagerung von Te-Mo- und Mo-Mo-Abständen handelt. Der dazu erforderliche Sechsering aus Molybdän mit zwei Te-Atomen auf der a_2 -Achse bietet sich geradezu an. Jedes dieser Maxima entspricht dann einer Zusammensetzung aus acht Te-Mo- und acht Mo-Mo-Abständen. Die Maxima Nr. 46, 71, 27 (für die intramolekularen Abstände) stellen dann die Abstandsvektoren für die Diagonalen des Ringes dar (Mo-Mo), die je viermal in der Elementarzelle auftreten. Die Abstände zu den jeweiligen zweitnächsten Nachbarn im Ring (Mo-Mo) tragen wegen der Parallelität je zweier dieser Distanzen je achtmal zu den Maxima 62, 38, 32 bei.

Bei den Überlegungen bezüglich der intermolekularen Vektoren wollen wir die durch die Symmetrie Bedingten außer Betracht lassen. Als stärkste Maxima müssen dann diejenigen in Erscheinung treten, die jeweils zwei parallelen Mo-Mo-Abständen zwischen zwei Molekülen entsprechen und somit achtmal in der Elementarzelle auftreten. Dies ist z.B. der Fall bei den Maxima Nr. 26, 37, 11, 67 entsprechend den Abständen $1\rightarrow 7$; $1\rightarrow 8$; $1\rightarrow 10$; $2\rightarrow 10$; (Abb. 8). Die zwischen

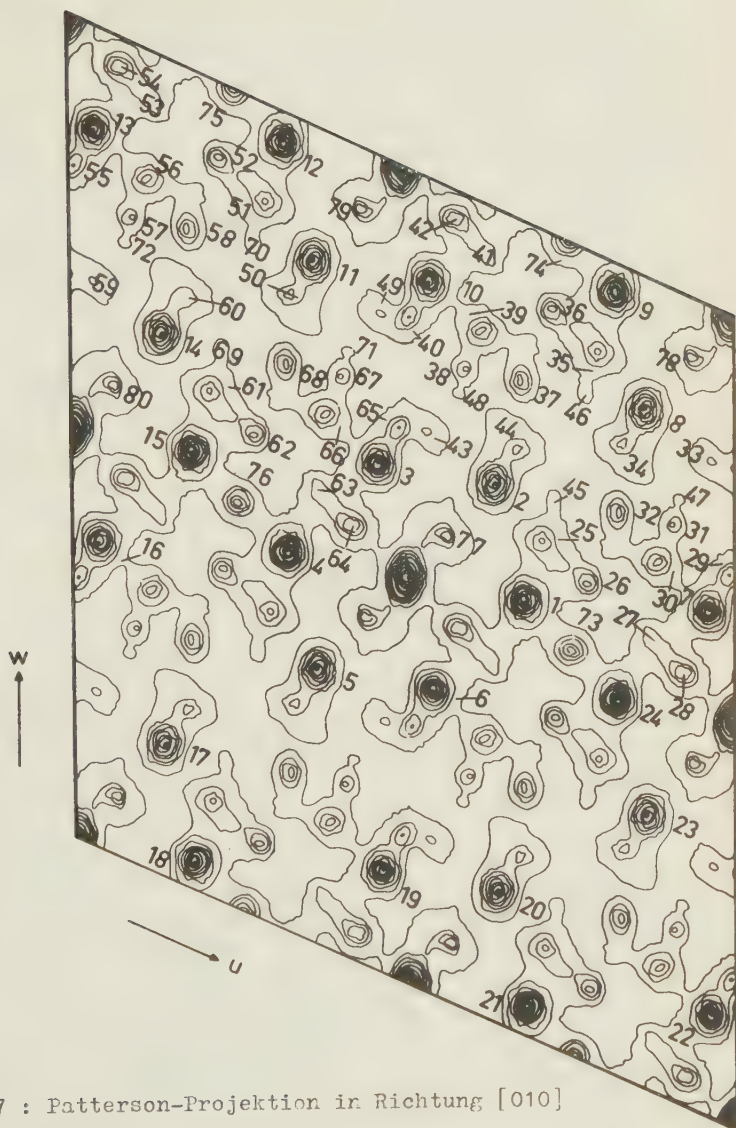


Abb. 7 : Patterson-Projektion in Richtung $[010]$

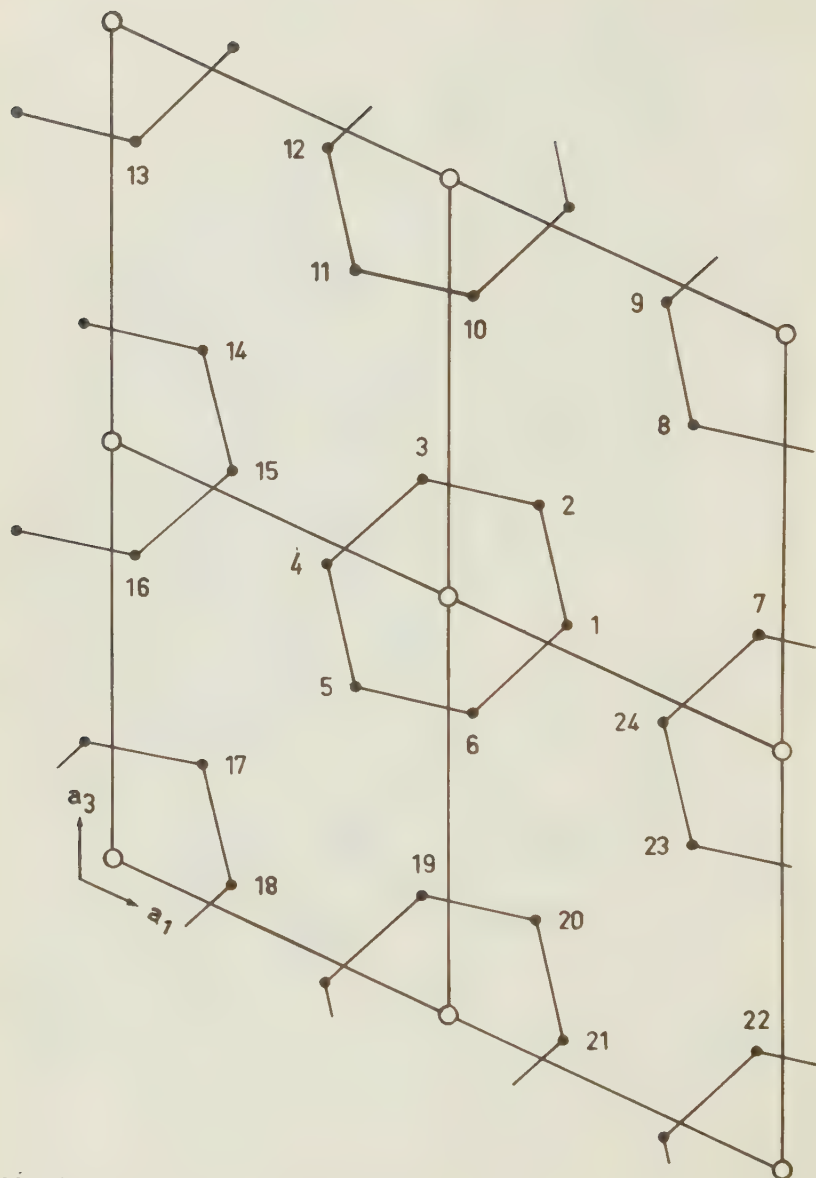


Abb. 8 : Deutung der Patterson-Projektion in Richtung $[010]$

zwei Molekülen nur einmal auftretenden Vektoren können ebenfalls der Pattersonprojektion einwandfrei zugeordnet werden. So verifiziert z.B. das Maximum Nr. 41 den Abstand 1-9 (Abb. 8). Bei der konsequenten Durchführung der zum Teil nur im Ansatz aufgezeigten Deutung kann das vollständige Strukturmodell in Bezug auf die Schweratome der Projektion sowohl nach Lage als auch nach Stärke der Maxima untergebracht werden. Allerdings bleiben noch einige zum Teil starke Maxima übrig, deren Vorhandensein zunächst nicht geklärt werden kann. Im Verlauf der weiteren Strukturuntersuchung wird jedoch deutlich, daß diese (Nr. 25, 43, 44, 64, 66, 73, 77) sich durch sehr häufig vorkommende Schwermetall-Sauerstoffabstände auch in ihrer Höhe verifizieren lassen. Eine Festlegung der Te-Atome in der a_2 -Richtung ist hier nicht möglich. Es bleiben noch die Möglichkeiten der Belegung einer achtzähligen Punktlage (mit $x = 0$ und $z = 0$) oder von zwei vierzähligen Punktlagen $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) + (0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ bzw. $+ (0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2})$ offen. Infolgedessen kann auch noch nicht geklärt werden, ob je zwei Te einem Hexamolybdatring angehören. Eine Entscheidung darüber soll in der Projektion längs $[110]$ gesucht werden.

Die Symmetrieelemente, die im vorhergehenden die Deutung vereinfachten, treten hier nicht mehr in Erscheinung. Nach den bisher gewonnenen Erkenntnissen sollten Te-Te-Abstände auf der v- bzw. w-Achse zu finden sein. Die einzigen hierfür in Frage kommenden Maxima sind die mit II und IV bezeichneten (Abb. 10) in $1/2 w$ bzw. $1/2 v$. Nach der Darlegung über die erste Pattersonsynthese dürfte das Maximum Nr. 2, das in der Synthese als größtes außer dem Nullpunktsmaximum in Erscheinung tritt, nicht von Te-Te-Abständen beeinflusst sein. Dagegen zeigt das Auftreten aller nächst höheren Maxima in allen Kombinationen von 0 und $1/2$ jeweils für v und w , daß erstens die Te-Te-Abstände in der vorhergehenden Projektion immer mit dem Nullpunktsmaximum zusammenfallen, und zweitens der Abstand der beiden Te-Atome auf der a_2 -Achse des monoklinen Koordinatensystems $1/2 a_2$ betragen muß. Darüber hinaus ist dann festzustellen, daß die Te-Atome sich in den entsprechenden Symmetriezentren auf den Gleitspiegelebenen befinden. Dies folgt daraus, daß die beiden zu einem Molekül gehörenden Te strukturell nicht mehr gleichwertig sind



Abb. 2 : Patterson-Projektion in Richtung $[110]$

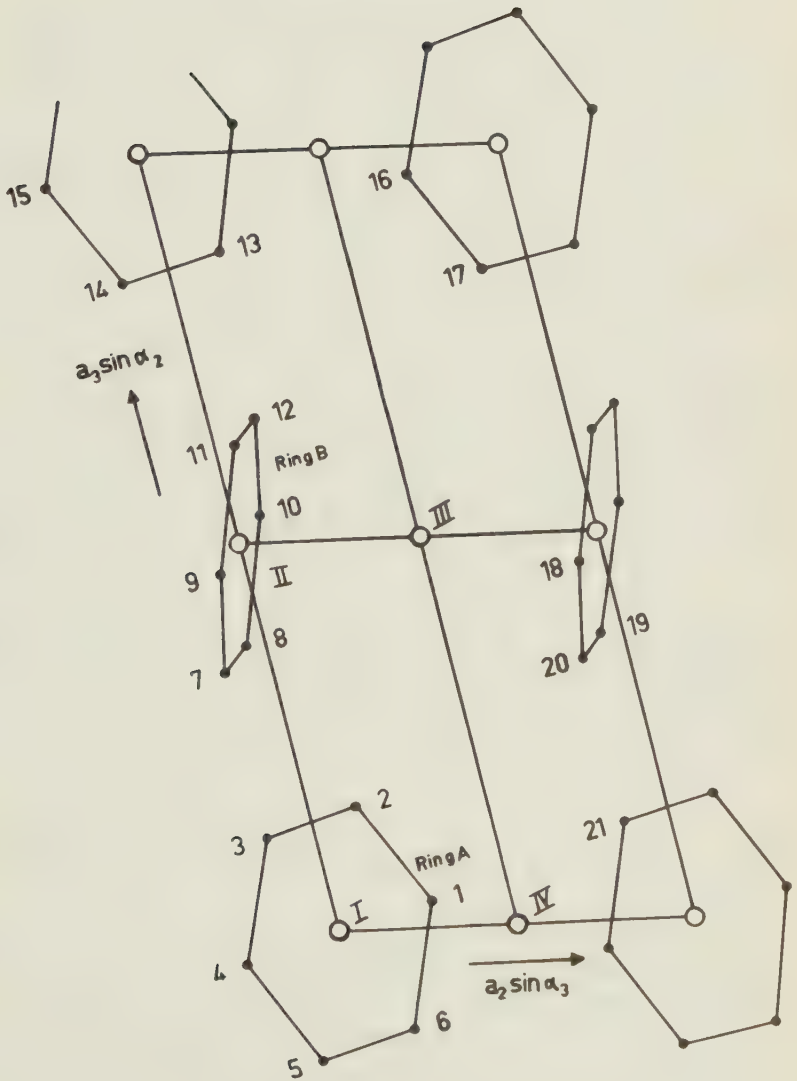


Abb. 10 : Deutung der Patterson-Projektion in Richtung $[110]$

und infolgedessen keine über ein Symmetriezentrum verbundene Punktlagen belegen. Der resultierende Te-Te-Atstand von $4,97\overset{0}{\text{\AA}}$ erscheint zu groß, als daß beide Te-Atome dem aus der ersten Projektion hergeleiteten Hexamolybdatring angehören.

Von dieser Voraussetzung ausgehend läßt sich nunmehr das gesamte Pattersonendiagramm relativ einfach deuten (Abb. 9). Um den Nullpunkt müssen infolge der intramolekularen Te-Mo-Abstände zwei Hexamolybdatringe in Erscheinung treten (die nur dann zusammenfallen würden, wenn die Ringebene senkrecht zu der monoklinen a_2 -Achse stände). Das starke Maximum Nr. 2 dürfte dabei durch Überlagerung mehrerer Te-Mo- und Mo-Mo-Abstände entstanden sein. In der Tat lassen sich an Hand dieser Annahme die Maxima Nr. (1, 2, 3, 22, 23, 24, 25, 26, 27) als intramolekulare Abstände des Ringes A (Abb. Nr. 10), die Maxima (2, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34) als solche des Ringes B deuten. Das Maximum Nr. 2 entspricht dann 4 Te-Mo- ($\text{Te}_I\text{-Mo}_2$, $\text{Te}_{II}\text{-Mo}_{12}$) und 4 Mo-Mo-Abständen ($\text{Mo}_6\text{-Mo}_1$; $\text{Mo}_8\text{-Mo}_{10}$). Die Maxima (Nr. 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 32) werden durch intramolekulare Mo-Mo-Abstände erklärt, die je zweimal auftreten (4→2, 5→1; 5→3, 6→2; 1→3, 6→4; 5→2, 7→12; 7→9, 10→12; 7→8, 11→12; 9→12, 7→10; 10→11, 8→9; 7→11, 8→12). Die Ringdiagonalen (4→1; 6→3; 9→10) treten je einmal auf (Max. Nr. 25, 26, 33). Mitunter treten stärkere Differenzen in der Größe der Maxima auf, die infolge der intramolekularen Abstände gleich sein müßten. Dies ist durch die Überlagerung mit intermolekularen Abständen zu erklären. Der Mo-Mo-Abstand 8→11 fällt z.B. mit 3→8 und 11→3 zusammen. Auch bei den rein intermolekularen Vektoren finden Überlagerungen statt. So wird das $\text{Te}_I\text{-Te}_{II}$ -Abstandsmaximum durch die Mo-Mo-Vektoren (2→12, 5→7) entsprechend vergrößert.

In dieser Weise fortfahrend gelangt man zu einer vollständigen Deutung des Pattersonendiagramms nach Lage und Größe der Maxima. Abbildung 10 zeigt eindeutig, daß der Hexamolybdatring nicht senkrecht zur monoklinen Achse a_2 steht. Nimmt man an, daß die Normale des Hexamolybdatringes um den Nullpunkt in der Abb. 8 zu $[110]$ hin geneigt ist, so muß die Anordnung der Schweratome in der triklinen Projektion entsprechend der Abb. 10 gewählt werden.

2.5 Fouriersynthesen

2.5.1 Allgemeines

Wir haben bereits kurz erwähnt, daß sich die Elektronendichte im Kristall durch Summierung von Fourierreihen darstellen läßt (21), deren Koeffizienten die mit einem konstanten Faktor versehenen Struktur Faktoren sind. Jeder Strukturfaktor F_{hkl} repräsentiert das Streuvermögen einer Netzebene mit den Indizes hkl. Auch bei nicht teilerfremden hkl können die Struktur Faktoren F_{hkl} mathematisch als zu einer gedachten Netzebene(hkl) zugehörig betrachtet werden. Der Term der Fourierreihe mit dem Koeffizienten F_{hkl} beinhaltet eine ebene Fourierwelle (mitunter auch als Elektronendichtewelle bezeichnet) mit der Wellenfront parallel zur Ebene (hkl) und dem dazugehörigen Netzebenenabstand als Wellenlänge. Die Überlagerung aller Dichtewellen in ihrer Vielfalt bezüglich $-\infty < h < \infty$, $-\infty < k < \infty$, $-\infty < l < \infty$ ergibt dann ein exaktes Bild der Elektronendichte. Experimentell kann jedoch nur je nach Registrierverfahren und verwendeter Wellenlänge des Röntgenlichtes ein mehr oder weniger großer Bereich des Spektrums vermessen werden, was zu sogenannten Abbrucheffekten führt, die bei Differenzsynthesen (22) jedoch praktisch verschwinden. Außerdem sind die ermittelten Struktur Faktoren mit Fehlern behaftet, die von verschiedenen Quellen herrühren können. Es ist somit verständlich, daß auch die berechneten Elektronendichten mit mehr oder weniger großen Fehlern verbunden sind.

2.5.2 Durchführung

Mit Hilfe des Strukturmodells für die Schweratome werden wir in die Lage versetzt, den weitaus größten Teil der Phasen der Struktur Faktoren d.h. im vorliegenden Fall der Zentrosymmetrie die Vorzeichen zu bestimmen. Der allgemeine Ansatz zur Berechnung der Struktur Faktoren für eine Anzahl von J-Atome in der Elementarzelle lautet:

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{J/2} f_j(hkl) \cdot \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Für die von uns vermessenen Reflexe der Zonen [010] (monoklin) bzw. [100] (triklin) wird diese Gleichung auf die Rechenansätze

$$F_{h0l} = 2 \sum_{j=1}^{J/2} f_j(h0l) \cdot \cos 2\pi(hx_j + lz_j)$$

bzw.

$$F_{0kl} = 2 \sum_{j=1}^{J/2} f_j(0kl) \cdot \cos 2\pi(ky_j + lz_j)$$

reduziert. Darin sind x_j , y_j , z_j zunächst die aus der Pattersonsynthese entnommenen, später die mit Fourier- und Fourierdifferenz-Synthesen verbesserten Koordinaten des Atoms j mit der Atomformamplitude f_j .

Die Berechnung wurde mit einem Programm für den Elektronenrechner LGP-30 durchgeführt, das neben den Strukturfaktoren für jede Atomsorte auch deren Summe sowie den allgemeinen isotropen Temperaturkoeffizienten B und den Zuverlässigkeitswert

$$R = \frac{\sum (|F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}|)}{\sum |F_{\text{beob.}}|} \quad \text{liefert.}$$

Für die Berechnung der Fouriersynthesen folgt aus dem allgemeinen Ansatz beim Vorhandensein eines Symmetriezentrums

$$\varrho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_{-} \sum_{\infty} \sum F_{hkl} \cdot \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

Da bei den Projektionen die Ebenengruppe $p2$ zugrunde liegt, folgt für die Projektion längs [010]:

$$\varrho_{(xz)} = \frac{2}{S} \sum_{\frac{h}{2}} \sum_{\frac{l}{2}} \alpha \left\{ (F_{h0l} + F_{\bar{h}0l}) \cos 2\pi h x \cdot \cos 2\pi l z - (F_{h0l} - F_{\bar{h}0l}) \sin 2\pi h x \cdot \sin 2\pi l z \right\}$$

für die Projektion längs [100] (triklin)

$$\varrho_{(yz)} = \frac{2}{S} \sum_{\frac{k}{2}} \sum_{\frac{l}{2}} \alpha \left\{ (F_{0kl} + F_{0\bar{k}l}) \cos 2\pi k y \cdot \cos 2\pi l z - (F_{0kl} - F_{0\bar{k}l}) \sin 2\pi k y \cdot \sin 2\pi l z \right\}$$

Darin ist:

$$\alpha = \frac{1}{4} \quad \text{für } F_{000}$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \quad \text{für } F_{h00}, F_{00l} \text{ und } F_{0k0}$$

$$\alpha = 1 \quad \text{für } F_{h0l} \text{ bzw. } F_{0kl}$$

F_{000} und der Faktor $2/s$ können bei Verwendung relativer Intensitäten unberücksichtigt bleiben. Für die Stützpunkte wurde der bereits bei den Pattersonsynthesen erläuterte Raster verwendet. Zur Berechnung der Synthesen gelangten

ebenfalls Programme für Elektronenrechner (LGP-30 und Siemens (2002) zur Anwendung.

Beschränken wir uns zunächst auf die Projektion längs [010]. Die für die Berechnung der Strukturamplituden erforderlichen Koordinaten der Schweratome wurden der entsprechenden Pattersonsynthese entnommen. Es war auffallend, daß von vier oder fünf Ausnahmen bei kleinen F-Werten abgesehen, sich ausschließlich positive Vorzeichen ergaben. Die nach Zuordnung der Phasen zu den beobachteten Strukturfaktoren berechnete Fouriersynthese zeigt Abb. 11. In ihr sind die Schweratome eingezeichnet. Es stellt sich nämlich heraus, daß zwar durch Verschiebung der Molybdänatome innerhalb der Maxima Verbesserungen des R-Wertes erzielt werden konnten, jedoch keine Vorzeichenänderungen erfolgten. Das Gleiche gilt für die Hinzunahme von insgesamt 120 Sauerstoffatomen, so daß die Berechnung weiterer Fouriersynthesen in Richtung [010] entfiel. Zur Bestimmung der Koordinaten der Leichtatome und zur Verbesserung der Atomparameter wurden Differenzsynthesen mit $(F_{\text{beob.}} - F_{\text{Schweratome}})$ bzw. $(F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}})$ als Koeffizienten verwendet. Die Differenzsynthese $(\varrho_{\text{beob.}} - \varrho_{\text{Schweratome}})$ ist in der Abb. 12 zusammen mit dem anionischen Anteil der Struktur wiedergegeben. Die Tatsache, daß auch hier die Te- und Mo-Lagen noch Maxima aufweisen, deuten auf Fehler in den $F_{\text{beob.}}$ hin, welche z.B. auf die fehlende Absorptions- und Extinktionskorrekturen zurückzuführen sein dürften. Ihre Form läßt auf anisotrope Wärmeschwingung schließen. Dieser Effekt wurde jedoch nicht berücksichtigt.

Bezüglich der Lagen der Sauerstoffatome des anionischen Bestandteiles der Struktur gingen wir von der mittels der Pattersonsynthesen gewonnenen Erkenntnis aus, daß es sich nicht um ein Hexamolybdatoditellurat sondern um ein Hexamolybdatomonotellurat handelt $(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})^{6-}$, dessen Struktur bekannt ist (9). Die Bruttoformel der vorliegenden Verbindung $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.2\text{TeO}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ läßt sich dann in folgende Strukturformel umformen:



Es ist also anzunehmen, daß das zweite Tein $[[0, 1/2, 0]]$ Bestandteil eines Tellursäuremoleküls ist. Nach der Strukturuntersuchung

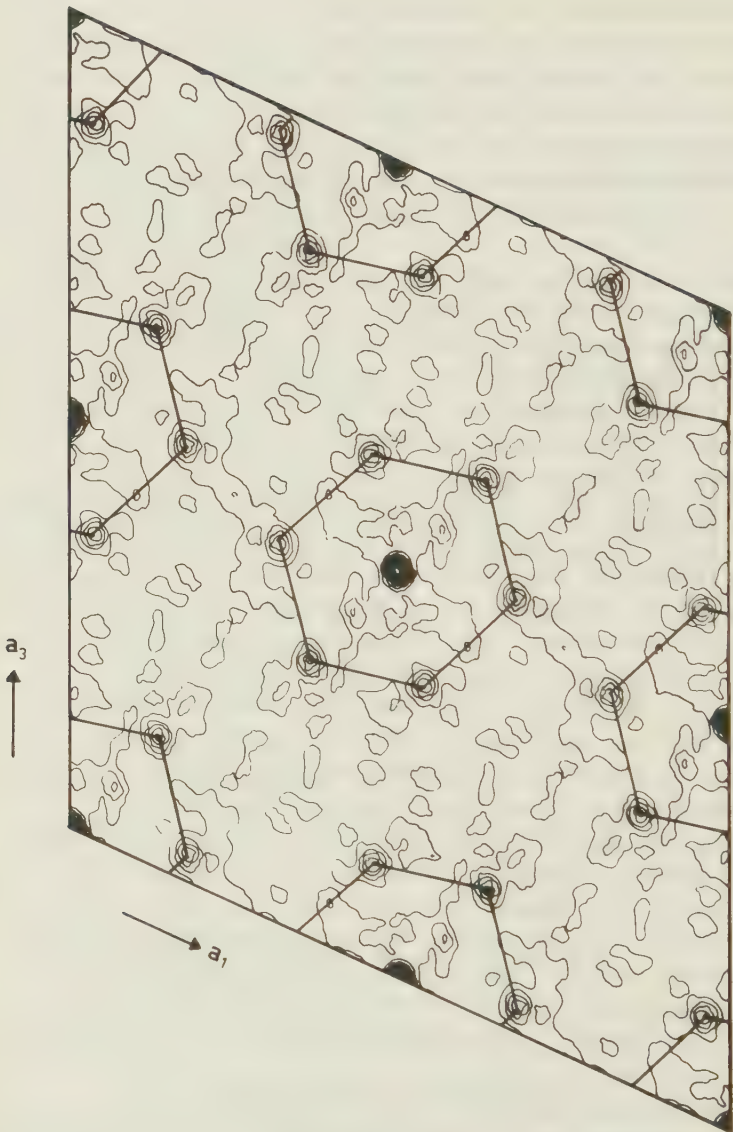


Abb. 11 : Fourier-Synthese in Richtung $[010]$

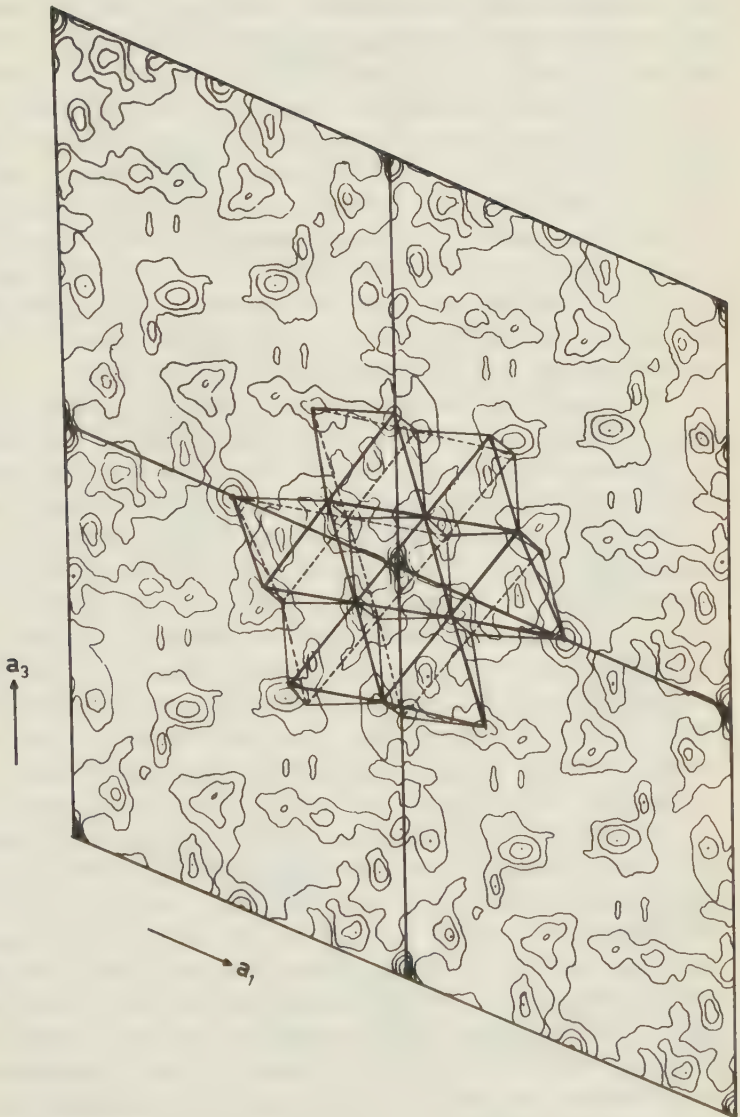


Abb. 12 : Fourier-Differenzsynthese in Richtung $[010]$

von Gossner und Kraus (23) ist der Sauerstoff der Tellursäure oktaedrisch um das Zentralion angeordnet. Für die Lage dieses $\text{Te}(\text{OH})_6$ -Oktaeders im Raum gibt es aber geometrisch nur eine vernünftige Lösung, nämlich die parallele Anordnung zum TeO_6 -Oktaeder des Hexamolybdatotellurats. Alle Sauerstoffe der Tellursäure weisen dann gleiche Abstände zu den Atomen der Hexamolybdatringe auf, d.h. ihre Umgebung bezüglich dieser Ringe ist identisch. Daraus folgt, daß alle sechs OH^- -Gruppen gleiche Wasserstoffbrückenbindungen betätigen können. Infolgedessen wurden für die Sauerstoffatome beider TeO_6 -Koordinationspolyeder dieselben x- und y-Koordinaten gewählt. Abweichungen, die möglicherweise auftreten können, sind wegen des im Verhältnis zu den Schweratomen geringen Streuvermögens des Sauerstoffs nicht zu erfassen.

Der unter alleiniger Berücksichtigung der Te- und Mo-Atome erhaltene Zuverlässigkeitswert ergab sich zu $R = 26,0$. Die Einbeziehung von 120 Sauerstoffatomen, die alle dem Hexamolybdatotellurat und der Tellursäure angehören, erniedrigte diesen Wert auf $R = 20,0$ (mit $B = 2,118 \text{ \AA}^2$). In Anbetracht dessen, daß 28 Sauerstoff- und 24 Stickstoffatome unberücksichtigt blieben (Kristallwasser und Kationen) und eine weitergehende Verfeinerung der Sauerstoffparameter unter den gegebenen Umständen nicht möglich war, kann die Differenz von 6% als ein deutlicher Hinweis für die Richtigkeit unserer Strukturannahme angesehen werden. Eine Anwendung dreidimensionaler Synthesen würde zweifellos zu eindeutigeren Aussagen über die Gesamtstruktur führen.

In der Projektion längs $[100]$ (triklin; entsprechend $[110]$ monoklin) (Abb. 13) wurden lediglich die Schweratomlagen einer genauen Betrachtung unterzogen. Der so erhaltene Zuverlässigkeitswert $R = 22,0\%$ konnte zwar durch Hinzunahme von insgesamt 46 leichten Atomen (Sauerstoff bzw. Stickstoff) auf $R = 18,0\%$ ($B = 2,48 \text{ \AA}^2$) reduziert werden. Deren Anzahl genügt jedoch nicht, um daraus ein Modell der Gesamtstruktur in dieser Projektionsrichtung aufzustellen. Immerhin wurden die Aussagen der Pattersonsynthesen über die Lagen der Schweratome bestätigt und eine genaue Bestimmung der Neigung des Hexamolybdatotelluratrings zur (010) Fläche (monoklin) ermöglicht.



Abb. 13 : Fourier-Synthese in Richtung [110]

Die endgültigen Atomparameter, bezogen auf das monokline System, sind in der folgenden Tabelle angegeben. Es ist nur der anionische Bestandteil erfaßt. Außerdem fehlen bei den Sauerstoffatomen aus den oben genannten Gründen die y-Koordinaten.

Atom	x	y	z
Te ₁	0	0	0
Te ₂	0	0,500	0
Mo ₁	0,181	-0,099	0,034
Mo ₂	0,137	-0,003	0,161
Mo ₃	-0,043	0,099	0,127
O	0,068	-	0,075
	0,030	-	0,080
	0,040	-	0,175
	0,150	-	0,212
	0,180	-	0,210
	0,181	-	0,107
	0,210	-	0,100
	0,125	-	0,340
	0,115	-	0,450
	0,085	-	0,465
	0,000	-	0,320
	0,250	-	0,000
	0,068	-	0,075
	0,030	-	0,080
	0,085	-	0,465

2.6 Ergebnisse der Strukturaufklärung

Aus den angegebenen Koordinaten lassen sich folgende Abstände zwischen den Schweratomen innerhalb des Hexamolybdatotellurats errechnen.

$$\begin{aligned} \text{Te} - \text{Mo}_1 &= 3,296 \text{ \AA} \\ \text{Te} - \text{Mo}_2 &= 3,284 \text{ \AA} \\ \text{Te} - \text{Mo}_3 &= 3,281 \text{ \AA} \\ \text{Mo}_1 - \text{Mo}_2 &= 3,290 \text{ \AA} \\ \text{Mo}_2 - \text{Mo}_3 &= 3,270 \text{ \AA} \\ \text{Mo}_1 - \text{Mo}_4 &= 3,291 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Auf Grund der Empfindlichkeit des R. Wertes gegenüber den Te- und Mo-Parametern kann mit einer Genauigkeit von 0,02 Å gerechnet werden. Dagegen sind die Sauerstoffparameter sicher mit größeren Fehlern behaftet. Abstände zu Sauerstoffatomen können wegen des fehlenden dritten Parameters nicht berechnet werden.

An Hand der Koordinaten für Molybdän läßt sich zeigen, daß der Hexamolybdatotelluratring eben gebaut ist. Die Normalen der Ringebene und der Fläche (010) stehen im Winkel von 24°48' zueinander. Das Hexamolybdatotelluranion wird gebildet aus sechs MoO₆-Oktaedern und einem TeO₆-Oktaeder in der Ringmitte. Alle Oktaeder sind parallel zueinander angeordnet. Sie haben je drei Kanten gemeinsam mit Ausnahme des TeO₆-Koordinationspolyeders, das sechs gemeinsame Kanten aufweist. Somit sind die sechs Sauerstoffatome der TeO₆-Gruppe auch jeweils an zwei MoO₆-Gruppen beteiligt, sechs weitere Sauerstoffatome sind jeweils zwei MoO₆-Polyedern zuzuordnen und die restlichen zwölf jeweils nur einem. Die MoO₆-Oktaeder sind offensichtlich infolge der Abstoßung zwischen Te⁶⁺ und Mo⁶⁺ deformiert. Die beiden isolierten Bestandteile des Anions (TeMo₆O₂₄)⁶⁻ und Te(OH)₆ sind in der a₂-Richtung abwechselnd übereinandergeschichtet und zwar bezüglich der Sauerstoffatome in der Art der hexagonal dichtesten Kugelpackung (Schichtfolge 1-2-1-2). Der Abstand zwischen der Tellursäure und dem Hexamolybdatotelluration ist jedoch zu groß, als daß eine dichteste Kugelpackung selbst zustande-

kommen könnte. In der a_3 -Richtung folgen immer im Abstand von $1/2 a_3$ die gleichen Moleküle aufeinander, so daß in dieser Richtung Reihen von $\text{Te}(\text{OH})_6$ bzw. $\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$ vorhanden sind.

3.0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir auf röntgenographischem Wege die Kristalle der Verbindung $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ziel der Arbeit war es, Aussagen über die Struktur der anionischen Bestandteile zu gewinnen.

Hierzu wurden zunächst mit Hilfe von Drehkristall-, Weissenberggoniometer-, Buergerprecession-, Laue- und Diffraktometeraufnahmen die Gitterkonstanten, das Zellvolumen und die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle festgestellt. Als wahrscheinliche Raumgruppen ergaben sich $C_C^2 = C_{2h}^6$ und $C_C = C_s^4$. Eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer dieser Raumgruppen konnte nicht getroffen werden, doch weisen alle bisherigen Ergebnisse auf C_C^2 als die wahrscheinlichste Raumgruppe hin. Intensitätsmessungen für die Projektion längs [010] und [110] führten nach entsprechenden Korrekturen durch Berechnung von Pattersonsynthesen zur Aufstellung des Strukturmodells bezüglich der Schweratome. Die daraus ermittelten Vorzeichen für die Fourierkoeffizienten ermöglichten die Berechnung von Fourier- und Fourier-Differenzsynthesen, die gleichzeitig der Verbesserung der Atomparameter und damit des Zuverlässigkeitswertes dienten.

In der Projektion längs [010] wurde dabei der gesamte anionische Anteil der Struktur einbezogen, in der Projektion längs [110] fanden lediglich die Schweratome Berücksichtigung. Es konnte festgestellt werden, daß die Kristallstruktur aus isolierten Hexamolybdatotellurat- und Tellursäure-Einheiten aufgebaut ist. Ein Hexamolybdatoditellurat liegt offensichtlich nicht vor.

4.0 Tabellen

Tabelle 1: F_{beob} und F_{ber} der Projektion in Richtung [010].

$h\ 0\ l$	F_{beob}	F_{ber}	$h\ 0\ l$	F_{beob}	F_{ber}
2 0 0	227	274	-14 0 4	59	60
4	127	83	-12	418	384
6	296	286	-10	176	162
8	20	42	-8	60	100
10	10	4	-6	420	352
12	44	20	-4	82	109
14	20	16	0	74	23
16	141	114	2	60	19
20	31	30	4	218	158
22	178	111	8	97	85
24	29	38	10	322	291
26	22	17	12	151	141
28	85	45	14	35	44
			16	168	129
-18 0 2	187	131	18	18	27
-16	215	186			
-14	14	3	-22 0 6	90	90
-12	168	157	-18	15	16
-10	193	163	-14	41	65
-2	236	298	-12	204	134
0	314	342	-8	387	458
4	415	395	-6	438	435
6	156	167	-4	17	14
10	212	189	-2	254	213
12	247	168	0	336	287
16	16	13	4	48	54
20	33	28	6	11	12
22	28	27	8	75	65
26	84	49	10	115	83
28	78	42	14	146	116
			16	166	145
-20 0 4	39	36	20	111	64
-18	184	113	22	105	63
-16	64	52			

<u>h 0 1</u>	<u>F_{beob}</u>	<u>F_{ber}</u>	<u>h 0 1</u>	<u>F_{beob}</u>	<u>F_{ber}</u>
-24 0 8	162	117	-24 0 12	15	26
-22	45	75	-20	71	46
-20	10	31	-18	12	23
-18	138	134	-14	221	221
-16	68	53	-12	168	147
-14	13	-35	-10	24	34
-10	77	33	-8	317	323
-8	146	174	-6	93	159
-6	20	28	-2	108	123
-4	100	73	0	42	57
-2	187	200	2	97	85
0	128	121	4	115	93
2	77	87	6	14	7
4	322	327	8	214	182
6	128	125	10	71	65
8	10	-9	14	168	119
10	29	37	16	76	64
12	27	24	20	22	18
14	20	42			
20	141	80	-26 0 14	28	33
22	21	26	-24	112	70
			-18	15	23
-24 0 10	38	49	-14	18	56
-20	146	117	-10	128	97
-18	235	186	-8	279	284
-16	16	15	-6	47	71
-14	114	114	-4	137	183
-12	285	253	-2	214	289
-8	10	9	0	52	35
-6	40	34	2	8	20
-4	9	3	4	68	58
2	186	184	10	17	-3
4	410	402	12	52	43
6	78	95	14	132	80
8	150	120	18	30	33
10	213	167	20	98	49
14	14	21			
16	27	30			

h 0 1	F _{beob}	F _{ber}	h 0 1	F _{beob}	F _{ber}
-26 0 16	118	69	-4 0 20	40	61
-24	80	49	-2	32	31
-20	144	147	0	12	-4
-18	111	119	2	16	-24
-16	14	13	6	78	66
-14	64	61	8	72	59
-12	12	38	12	103	63
-10	17	19	14	75	39
-8	26	49			
-4	261	265	-28 0 22	16	29
-2	169	175	-26	107	90
0	13	8	-20	29	61
2	239	188	-16	15	14
4	132	127	-12	20	39
8	65	60	-10	114	119
10	17	22	-8	20	22
18	38	35	-6	63	55
			-4	186	182
-22 0 18	17	39	-2	21	43
-20	145	130	2	83	78
-18	22	46	12	21	35
-16	96	104			
-14	172	189	-28 0 24	16	38
-12	10	27	-26	28	50
-10	18	24	-22	59	73
-8	60	98	-20	41	73
-4	26	67	-16	22	53
0	76	61	-14	21	46
2	145	114	-12	15	1
6	92	71	-6	67	57
8	175	142	-4	44	61
14	30	30	0	120	112
			2	92	92
-16 0 20	104	122	6	28	39
-14	94	102	8	29	35
-12	19	12			
-10	150	163	-22 0 26	25	49
-8	150	155	-18	24	18

$h\ 0\ 1$	F_{beob}	F_{ber}	$h\ 0\ 1$	F_{beob}	F_{ber}
-16 0 26	143	128	- 6 0 28	26	49
-14	23	52	-12	112	93
-10	67	72	-10	112	90
0	36	57	-6	49	50
6	100	59	-4	78	65
			0	43	20

Tabelle 2: F_{beob} und F_{ber} der Projektion in Richtung [100].

$0\ k\ 1$	F_{beob}	F_{ber}	$0\ k\ 1$	F_{beob}	F_{ber}
0 1 0	456	540	0 -3 2	280	272
2	266	259	-2	457	480
3	154	-169	-1	207	229
4	110	41	0	346	362
5	226	-240	1	185	-201
6	144	152	2	45	-19
7	84	86	3	45	22
8	110	120	4	174	198
9	64	-65	5	115	-114
14	90	65	6	55	75
			10	127	108
0 -8 1	45	50	11	64	65
-7	152	169	12	78	70
-6	71	65			
-3	90	-84	0 -6 3	64	-46
-2	349	-393	-4	100	58
-1	266	-299	-2	260	-198
1	84	-46	-1	130	-108
2	90	-59	2	135	143
6	100	92	3	286	311
7	55	138	4	274	250
8	45	53	12	64	-46
0 -8 2	71	87	0 -8 4	45	43
-6	71	64	-7	84	-93
-4	251	292	-6	78	81

0 k 1	F _{beob}	F _{ber}	0 k 1	F _{beob}	F _{ber}
0 -5 4	118	133	0 3 6	78	-74
-4	354	416	4	55	53
-3	90	99	5	130	-65
-2	71	72	6	220	218
-1	255	-297	7	123	124
0	84	52	8	148	117
1	193	-138	10	78	43
2	257	266			
3	274	259	0 -8 7	148	138
4	342	298	-7	123	84
5	152	-158	-4	45	-56
6	45	34	-3	90	-133
8	100	71	-2	115	-108
9	90	68	-1	158	105
10	232	191	2	90	-129
			4	45	-53
0 -8 5	55	52	6	90	77
-6	55	-86	7	64	64
-4	71	124			
-2	84	-39	0 -8 8	148	150
-1	45	28	-7	71	-71
1	179	-148	-4	249	218
2	31	5	-3	55	35
3	205	216	-2	349	431
4	148	116	-1	259	237
8	100	-108	0	180	209
9	78	-77	1	78	-80
			2	31	80
0 -8 6	205	175	3	100	-120
-7	45	22	4	71	58
-5	118	-104	5	31	32
-4	105	90	6	215	180
-3	173	-140	7	64	22
-2	274	302	10	55	41
-1	298	305			
0	410	449	0 -12 9	64	55
1	31	31	-8	45	71
2	173	154	-6	31	0

0 k l	F _{beob}	F _{ber}
0 -4 9	123	-121
-3	233	-296
-2	64	-99
2	205	182
3	78	112
6	90	83

0 -12 10	90	70
-9	94	-80
-8	31	19
-6	84	227
-5	327	344
-4	542	492
-3	45	21
-2	105	112
-1	152	-87
1	100	-111
2	230	274
3	71	53
5	71	-117
7	31	-49
8	100	89
9	118	95
10	130	111

0 -12 11	55	47
-11	64	43
-8	31	-24
-7	130	-129
-6	207	-142
-5	64	-16
-4	64	-41
-3	100	-139
1	71	79
2	207	209
3	130	136
8	64	-70

0 k l	F _{beob}	F _{ber}
0 -12 12	64	50
-9	55	12
-8	177	150
-7	130	65
-6	212	235
-5	154	147
-4	177	169

-3	127	-151
-2	115	114
0	64	71
1	71	-69
2	162	178
3	64	-75
6	158	145
7	64	49
8	148	121
9	78	56
10	64	44

0 -7 13	78	-107
-6	134	-107
-3	55	47
-2	205	190
-1	110	126
2	45	37
7	84	-83
8	55	-56

0 -10 14	84	86
-9	100	105
-8	152	160
-5	84	-124
-2	265	-298
-1	94	93
0	90	68
1	145	-141
2	45	66

	O k l	F _{beob}	F _{ber}
0	4 14	156	133
	5	168	151
	6	228	206
0	-9 15	71	50
	-4	55	-46
	-3	45	-43
	-2	55	83
	-1	64	100
	3	84	-98
	4	78	-86
0	-6 16	148	145
	-5	130	116
	-4	134	139
	-2	55	89
	-1	78	-60
	1	55	31
	2	171	188
	3	55	39
	4	105	80
	5	45	22
0	-4 17	84	-84
	-3	71	-68
	1	71	79
	2	55	66
0	-8 18	84	71
	-6	225	258
	-5	123	98
	-4	55	64
	-3	55	-74
	-1	45	-89
	0	118	105
	1	110	90
	2	123	142
	8	84	66

	O k l	F _{beob}	F _{ber}
0	-8 19	78	-99
	-3	45	87
	-2	55	65
	1	55	52
0	-10 20	130	108
	-9	100	92
	-8	94	101
	-5	45	-66
	-2	118	120
	1	78	-65
	4	118	112
	5	100	87
	6	190	72
0	-3 21	110	124
	-2	94	115
0	-10 22	100	89
	-2	55	68
	-1	55	-68
	2	90	86
	3	64	65
	4	148	132
	5	55	41
0	2 23	71	-71
	3	71	-64
0	-6 24	105	101
	0	170	151
	1	130	117
	2	94	96
0	0 25	0	0
0	-2 26	64	53
	0	70	71

5.0 Literaturverzeichnis

- 1) I. Lindqvist, Arkiv för Kemi, 2, Nr. 18 (1950)
- 2) E. Shimao, Nature, 214, 170-171 (1967)
- 3) I. Lindqvist, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 15, 7 (1950)
- 4) I. Lindqvist, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 15, 4 (1950)
- 5) M Seleborg, Acta Chemica Scandinavica, 20, 2195-2201 (1966)
- 6) B.M. Gatehouse und P. Leverett, Chemical Communications, 8, 374-375 (1967)
- 7) J.L.T. Waugh, Acta. Cryst, 7, 438 (1954)
- 8) J.S. Anderson, Nature, 140, 850 (1937)
- 9) H.T. Evans, Jr., J.A.C.S., 70, 1291-1292 (1948)
- 10) B. Dawson, Acta Cryst., 6, 113 (1953)
- 11) V.W. Melloche und W. Woodstock, J.A.C.S., 51, 171-174 (1929)
- 12) J.J. de Lange, J.M. Robertson und I. Woodward, Proc. Roy. Soc. (London) 171A, 398 (1939)
- 13) J.M. Robertson, J. Sci. Instruments, 43, 175 (1943)
- 14) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, 89, 101 (1952)
- 15) R.W. James, The Optical Principles of Diffraction of X-Rays, (London), G. Bell and Sons Ltd. (1962) 603
- 16) M.J. Buerger, Crystal Structure Analysis (New York-London), John Wiley and Sons (1960) 510
- 17) A.L. Patterson, Z. Kristallogr. (A), 90, 517-542 (1935)
- 18) H. Lipson und W. Cochran, The Determination of Crystal Structures, (London), G. Bell and Sons Ltd. (1966) S. 202 f.
- 19) A.J.C. Wilson, Nature, (London), 150, 152 (1942)
- 20) H. Lipson und W. Cochran, The Determination of Crystal Structures, (London), G. Bell and Sons Ltd. (1966) S. 47 f.
- 21) W. Nowacki, Fouriersynthese von Kristallen, (Basel), Verlag Birkhäuser (1952) S. 13 ff.
- 22) M.J. Buerger, Crystal Structure Analysis
- 23) B. Gossner und O. Kraus, Z. Kristallogr. 88, 298-302 (1934)
- 24) A. Guinier, X-Ray Crystallographic Technology, (London), Hilger and Watts Ltd. (1952) S. 122 ff.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K.F. JAHR, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, bin ich zu größtem Dank verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. A. HÜLLEN für seine wertvollen Hinweise und Diskussionen.

Herrn Dr. G. RUBAN möchte ich für die Rechenprogramme für den Elektronenrechner Siemens 2002 herzlich danken.

Für die finanzielle Unterstützung durch das Verleihen des Stipendiums während dieser Arbeit sei an dieser Stelle dem Deutschen Akademischen Austauschdienst sehr herzlich gedankt.

Lebenslauf

Am 4.1.1936 wurde ich, Vijay Neurgaonkar, als Sohn des Steuerbeamten Gangadhar Neurgaonkar und seiner Ehefrau Ramabai, geborene Lonkar, in Nasik (Indien) geboren. 1942 eingeschult bestand ich die Schulabschlußprüfung 1951.

Im Juni 1951 begann ich mein Studium am Fergusson College, Poona, wo ich 1955 die B.Sc. (Gen.) Prüfung mit Physik, Chemie und Mathematik absolvierte. 1956 legte ich die B.Sc. (Hons.) Prüfung (Chemie) ab und 1957 das M.Sc. Examen mit der Anorganischen Chemie als Hauptfach.

Seit Oktober 1957 bin ich an dem National Chemical Laboratory, Poona wissenschaftlich tätig. 1964 erhielt ich das Auslandsstipendium des deutschen akademischen Austauschdienstes und damit die Gelegenheit, mein Studium in Deutschland fortzusetzen. Im Juni 1964 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Vervielfältigt mit Unterstützung des
Deutschen Akademischen Austauschdienstes

